

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-130216

(P 2 0 0 0 - 1 3 0 2 1 6 A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
F02D 41/04	355	F02D 41/04	355 3G062
F01N 3/08		F01N 3/08	A
3/24		3/24	R
			S
3/36		3/36	B
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-308510

(22) 出願日 平成10年10月29日 (1998. 10. 29)

(71) 出願人 000005463

日野自動車株式会社

東京都日野市日野台3丁目1番地1

(72) 発明者 掛川 俊明

東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野  
自動車工業株式会社日野工場内

(72) 発明者 下田 正敏

東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野  
自動車工業株式会社日野工場内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

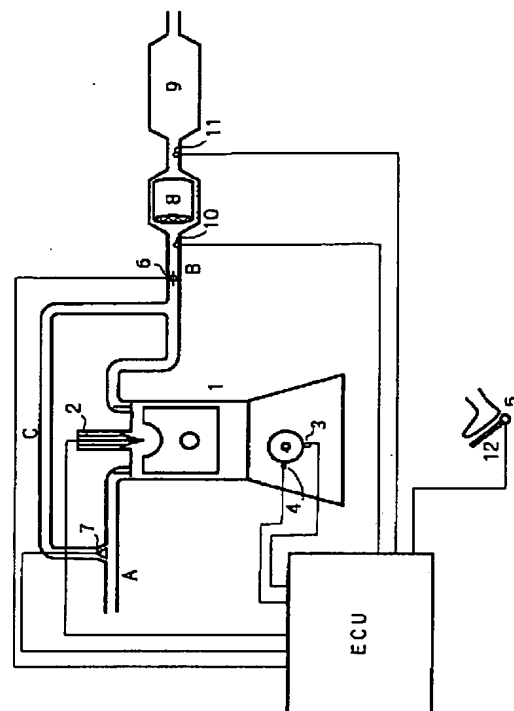
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジンの脱硝システム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ディーゼルエンジンの排ガス中のNO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒を用いて浄化するのに好適なエンジン作動システムを創出する。

【解決手段】 NO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒8を配置してディーゼルエンジン排ガスの脱硝を行なうシステムであって、NO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒よりも上流の位置から分岐し吸気管へ向かう排ガス再循環系路Cを設け、通常的な燃料リーン状態での運転で排ガス中のNO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒に吸蔵せしめる期間と、吸気行程と圧縮行程との間での燃料噴射による燃料予混合と排ガス再循環とを同時に行なうことによる燃料リッチ状態運転を行なうことにより吸蔵されていたNO<sub>x</sub>を放出させ、燃料リッチ状態排ガス中のCO及び残留HCとの反応により放出NO<sub>x</sub>ならびに排ガス中に存在しうるNO<sub>x</sub>を触媒で還元する期間とを切替えることを特徴とするディーゼルエンジンの脱硝システム。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ディーゼルエンジンの排気管中にNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒を配置してディーゼルエンジン排ガスの脱硝を行なうシステムであって、ディーゼルエンジンの排気管のNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒よりも上流の位置から分岐しディーゼルエンジンの上流吸気管へ向かう排ガス再循環(EGR)系路を設け、(A) ディーゼルエンジンにとって通常の燃料リーン状態での運転で排ガス中のNO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒に吸蔵せしめる期間と( B )

エンジンの吸気行程と圧縮行程との間での燃料噴射による燃料予混合と排ガス再循環とを同時に行なうことによる燃料リッチ状態を発現させて運転を行ない前記

(A) でNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒に吸蔵されていたNO<sub>x</sub>を放出させ、燃料リッチ状態排ガス中のCO及び残留HCとの反応によりその放出NO<sub>x</sub>ならびに排ガス中に存在しうるNO<sub>x</sub>を上記触媒で還元する期間と、を組合せ、切換え採用することを特徴とするディーゼルエンジンの脱硝システム。

【請求項2】 上記(A)の通常運転期間の燃料噴射及び(B)の予混合期間の燃料噴射を同一噴射系により行ない、その切換えを時間間隔またはO<sub>2</sub>センサもしくはNO<sub>x</sub>センサの信号により制御する請求項1のディーゼルエンジンの脱硝システム。

【請求項3】 (B)の燃料予混合のための燃料噴射が吸気行程の初期から圧縮行程の中葉までの期間行なわれる請求の範囲1または2のディーゼルエンジンの脱硝システム。

【請求項4】 (B)の排ガス再循環量は排ガス量の60%までの値である請求項1～3のいずれかのディーゼルエンジンの脱硝システム。

【請求項5】 (A)の期間と(B)の期間との相対比は(A)の毎60秒当り(B)の1～6秒の割合である請求項1～4のいずれかのディーゼルエンジンの脱硝システム。

【請求項6】 NO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒が、セラミックハニカムにNO<sub>x</sub>吸蔵剤、NO<sub>x</sub>還元用金属成分、NO<sub>x</sub>還元用金属成分を固定する担体及びバインダーを含むスラリーをコーティングし、焼成してなるものである請求項1～5のいずれかのディーゼルエンジンの脱硝システム。

【請求項7】 NO<sub>x</sub>吸蔵剤がBa、Li、Na、K、La、Y、Sr、Ca及びMgから選択される少なくとも1種からなり、金属成分がPt、Rh、Pd、Co及びCuから選択される少なくとも1種からなり、担体がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>から選択される少なくとも1種からなりそしてバインダーがアルミナゾル又はシリカゾルである請求項1～6のいずれかのディーゼルエンジンの脱硝システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はディーゼルエンジンの排ガス脱硝システムに関しさらに詳しくはNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒を用いて、通常の燃料リーン状態での運転に部分的に燃料リッチ状態での運転を組み込んで実行される新規なディーゼルエンジン排ガス脱硝システムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガソリンエンジンではGDI(ガソリン燃料直接噴射)方式にNO<sub>x</sub>吸蔵触媒を併用して排ガス中のNO<sub>x</sub>を浄化することが知られて入る。これは燃料リーン状態と燃料リッチ状態とを繰り返し、リーン状態で排ガス中のNO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>吸蔵触媒に吸蔵させ、リッチ状態のときにその吸蔵NO<sub>x</sub>をその触媒で還元するようになっており、NO<sub>x</sub>低減率は高く、ほぼ100%近くに達することもある。

【0003】一方、ディーゼルエンジンは一般に空気過剰率を高くして(すなわち燃料リーン状態で)運転されるが、排ガス中にNO<sub>x</sub>が含まれ易く、殊に燃焼温度が高いときにはNO<sub>x</sub>が発生し易い。そのような高い空気過剰率をディーゼルエンジンで使用する理由は黒煙発生抑制のためであり、もしもディーゼルエンジンを低い空気過剰率で(すなわち燃料リッチ状態で)運転したとすれば、総体的な酸素不足による燃料炭化水素の不完全燃焼により必然的に黒煙発生問題がもたらされると認識されてきている。事実、通常のディーゼルエンジンにおいて単に供給燃料の量を増加し、また供給空気量を減少させることにより、空気過剰率を $\lambda=1$ またはその近くまで低下させて燃料リッチの状態とすると著しい黒煙が発生するようになる。

【0004】従って、従来は黒煙発生抑制のため、ディーゼルエンジンの燃料リッチ状態での運転は不可と考えられてきた。

【0005】ディーゼルエンジンの排ガス中のNO<sub>x</sub>を浄化する技術としては、NO<sub>x</sub>を含む排ガス中に還元剤(軽油等の炭化水素類、尿素等)を噴射添加してNO<sub>x</sub>還元触媒により処理する方法、三元触媒で排ガスを処理する方法、NO<sub>x</sub>吸蔵剤により一旦NO<sub>x</sub>を吸蔵しておき、NO<sub>x</sub>触媒の活性のために適当な温度になったときに吸蔵NO<sub>x</sub>を放出させてNO<sub>x</sub>還元触媒で還元する方法等、種々の方法が提案されてきている。また流入排ガスの空燃比がリーンであるときにNO<sub>x</sub>を吸収し、流入排ガス中の酸素濃度の低下時にその吸収NO<sub>x</sub>を放出する吸収剤をディーゼルエンジン排気管中に配置することも提案されている(特許第2600492号)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は同一噴射システム、特に直噴ディーゼルエンジンで使用されるホールノズルを用い、通常ディーゼル燃焼(リーン状態)を可能としつつ、燃料リッチ状態でのディーゼルエンジンの運転を黒煙発生の問題を伴わずに可能とする条件を見出すべく長期にわたり鋭意研究検討した結果本発明

を想到し、完成した。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】既述のように従来ディーゼルエンジンに関しては燃料リッチ状態での運転は黒煙発生防止のため回避すべきとの考え方が確立されてきたが、本発明は、かかる従来の常識に反する発見に基いている。その発見とは、ディーゼルエンジンにおいて燃料リッチ状態であっても場合によっては黒煙が増加せず反対に黒煙発生が顕著に低減すること（通常採用されている燃料リーン状態の場合よりもさらに黒煙発生が低減すること）である。このような黒煙発生の低減をもたらす燃料リッチ状態をどのように発現させるかにつき本発明者等は多岐多様な実験を繰り返し、実用に適した燃料リッチ状態発現方式及び燃料リッチ状態とリーン状態との組合せ方式とを見出し本発明の排ガス脱硝システムの構成を創出した。

【0008】それらの実験において、ディーゼルエンジンの作動の早い時期、すなわち吸気行程と圧縮行程との間好ましくは吸気行程の初期から温度が余り高くなっていない圧縮行程の中葉までの間で、燃料を噴射する予混合を行なうと、その時点では燃焼せず均一な混合がなされ、圧縮行程がさらに進むと自発火する。しかしながらこの際に激しいノッキングを生じ易いことが判明した。そこでこれに対処するためEGR（排ガス再循環）方式を採用し、大量の排ガス（例えば60%程度まで）をエンジン上流側の吸気管へ戻すことにより、上記のノッキングが良好に防止できることが判明した。この理由は空気よりも、酸素含量が低い排ガスを再循環させ、導入することによりノッキングの原因となる燃焼反応が適度に抑制されるものと考えられる。

【0009】かくして本発明は以下のような新規な構成のディーゼルエンジン排ガスNO<sub>x</sub>浄化または脱硝システムを提供する。

【0010】本発明は、ディーゼルエンジンの排気管中にNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒を配置してディーゼルエンジン排ガスの脱硝を行なうシステムであって、ディーゼルエンジンの排気管のNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒よりも上流の位置から分岐しディーゼルエンジンの上流吸気管へ向かう排ガス再循環（EGR）系路を設け、（A）ディーゼルエンジンにとって通常的な燃料リーン状態での運転で排ガス中のNO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒に吸蔵せしめる期間と（B）エンジンの吸気行程と圧縮行程との間での燃料噴射による燃料予混合と排ガス再循環とを同時に行なうことによる燃料リッチ状態を発現させて運転を行ない前記（A）でNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒に吸蔵されていたNO<sub>x</sub>を放出させ、燃料リッチ状態排ガス中のCO及び残留HCとの反応によりその放出NO<sub>x</sub>ならびに排ガス中に存在するNO<sub>x</sub>を上記触媒で還元する期間と、を組合せ、切換え採用することを特徴とするディーゼルエンジンの脱硝システムを提供する。

【0011】本発明のディーゼルエンジン脱硝システムのための装置及び操作の概念を図1に示す。図1にはディーゼルエンジン1を中心として吸気管系A、排気管系B及び排ガス再循環（EGR）系Cが示されている。エンジン1にはコモンレールインジェクタ2が設けられ、電子制御装置（ECU）からの信号で作動するようになっており、またクランク角センサ3、回転数センサ4及び負荷センサ5がそれぞれの信号をECUに供給するようになっている。排気管系Bにはバタフライバルブ6が設けられ、ECUからの信号で適当な開乃至閉の位置を取りEGRを実行するようになっている。エンジン1とバタフライバルブ6との間の排気管系B部分からEGR系が分岐され、エンジン1の上流側の吸気管系Aへ連結開口されている。そのEGR系の連結開口部分にはEGRバルブ7が備えられ、バタフライバルブ6がある位置まで閉じられると、その閉度に応じてEGR系内に加圧状態が生じ、それと同時にECUからの信号によりEGRバルブ7が開けられてEGRが行なわれる。例えば通常の燃料リーン燃焼のときのようにバタフライバルブ6が開位置のときはEGRバルブ7は閉位置とされ、EGRは行なわない。排気管系Bのバタフライバルブ7の下流にはNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒8が配置され、さらにその下流には消音マフラ9が備えられている。NO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒8の入口側近くの排気管系には、温度センサ10が備えられ、排ガス温度の信号をECUへ送り、NO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒8の出口側近くの排気管系には酸素（O<sub>2</sub>）濃度センサまたはNO<sub>x</sub>センサ11が備えられ、排ガス中の酸素濃度またはNO<sub>x</sub>濃度に関する信号をECUへ送っている。

【0012】本発明で使用されるNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒は、通常の燃料リーン状態での燃焼時の排ガスに含まれるNO<sub>x</sub>を吸蔵する機能と、燃料リッチ状態での燃焼時にはその吸蔵NO<sub>x</sub>を放出してその表面ないし近傍において排ガス中のCO及び残留HC（炭化水素）を還元剤としてその放出NO<sub>x</sub>（ならびに排ガスに含まれるNO<sub>x</sub>）と反応させ、浄化する機能とを兼備するものである。このような触媒の組成及び調製については後述する。

【0013】図2は本発明の脱硝システムの操作に関連する代表的なパラメータであるEGRバルブ開度、バタフライバルブ開度、燃料噴射時期（上死点を基準として、電磁バルブを開く角度の進みの程度）、EGR率（全排ガス流量に対する再循環の流量の割合）、空気過剰率（ $\lambda$ ； $\lambda=1$ とは必要酸素当量であることを意味する）、黒煙発生量（吸光度）等の時間経過（すなわち前記A及びB期間の繰り返し）に伴う変化の様子を概念的な線図表で示すものである。

【0014】図2の横軸は時間を表わす。

【0015】図2の（a）は図1中のEGRバルブ7の開度を表わし、（b）の線図はバタフライバルブ6の開

度を表わす。本発明システムにおける(A)の燃料リーン状態の運転期間には、バタフライバルブ6は開の位置にあり、従って排ガスは全て下流側の触媒8およびマフラ9を経て排出され、このときEGRバルブは閉の位置にあり、EGRは行なわれない。しかし本発明システムの(B)の燃料リッチ状態の運転期間には、バタフライバルブ6が部分的な閉の位置にされ(線図b)、その上流側で排ガスの圧力上昇が発生し、またこれと同時にEGRバルブ7が開けられて(線図a)、EGR系路Cに沿って排ガスがエンジン1の上流側吸気管Aへ戻される。また通常の噴射より大巾な進角点(60~360°前)から短時間にわたり(例えば数秒、具体的には5秒程度)コモンレール式インジェクタ2から噴射され予混合が行なわれる(線図c)。EGRは全排ガスの最大60%に及ぶような量が再循環されるようになされ(線図d)、それによりエンジン1に入る吸気中の酸素濃度は、空気過剰率( $\lambda$ )がほぼ1になる程度まで低減され(線図e)燃料リッチ状態がもたらされる。しかしながら前記のように、再循環排ガスが適度な燃焼反応制御機能を果すのでノッキングの発生が防止され、しかも意外なことには短時間(例えば1~6秒適度)のEGRで生じる燃料リッチ条件下では排ガス中の黒煙が顕著に低減する(線図f)。

【0016】図2における燃料リッチ状態を生じさせる燃料噴射は1回のように示されているが、これを複数回に分割して行なうことも可能である。燃料リッチ状態を生じさせるためのEGRの時間(B)は、通常の運転(すなわち $\lambda$ の値が大きく、燃料リーン状態)の時間(A)と比較して非常に短く(A)の毎60秒当り1~6秒、例えば5秒である。本発明システムにおける期間A及びBの切り換えは、ECUによって好適に行なわれる。具体的には、定期的に燃料リーン状態60秒、燃料リッチ状態1~6秒を繰り返すか、または $O_2$ センサにより $O_2$ 濃度低下が検知されたとき燃料リッチ状態運転を止め、また $NO_x$ センサにより高い $NO_x$ 濃度が検知されたとき燃料リッチ状態運転を開始する等の制御が行なわれる。

【0017】燃料リーン状態での通常運転時(A)には、排ガス中に余剰酸素が存在し、その酸素の存在下で $NO_x$ は $NO_x$ 吸蔵処理触媒8によって効率的に吸収され、保持されている。この燃料リーン状態から燃料リッチ状態での運転になったときには(B)、排ガス中には還元剤として作用しうる一酸化炭素(CO)、残留HCが増加し、またその時には吸蔵処理触媒に吸収、保持されていた $NO_x$ が放出される。ここで吸蔵処理触媒は還元触媒としての機能を発揮して、上記の放出された $NO_x$ ならびに新たに排気ガス中に含まれて運ばれてくる $NO_x$ を上記CO及び残留HC(すなわち還元剤)と反応させて、 $NO_x$ の還元浄化を有効に促進する。

【0018】図3は、本発明の $NO_x$ 吸蔵処理触媒の下

流での排ガス中の $NO_x$ 濃度の燃料リーン期間(A)及び燃料リッチ期間(B)での変化の様子を示すグラフの一例である。燃料リーン期間(A)では $NO_x$ は $NO_x$ 吸蔵処理触媒8の吸蔵剤機能によって吸収、保持されるが、その吸収、保持容量が次第に利用されると吸収速度が低くなり、排ガス中の $NO_x$ 濃度が漸増してくる。次に一旦燃料リッチ期間(B)に切り換えられると、吸収、保持されていた $NO_x$ が $NO_x$ 吸蔵処理触媒8から放出され、 $NO_x$ 吸蔵処理触媒8の還元処理機能が発揮され、放出 $NO_x$ は、排ガスからもたらされる還元剤成分(CO、残留HC)と触媒の内部または表面近傍で反応して直ちに還元浄化される。この際には排ガス中に新たにもたらされる $NO_x$ もそのような還元反応を受け浄化される。従って排ガス中の $NO_x$ 濃度は急激に低減される。この短時間の燃料リッチ期間(B)が再び燃料リーン期間(A)へ切り換えられると、低水準にある $NO_x$ 濃度は前述のように漸増する。

【0019】本発明システムで使用する $NO_x$ 吸蔵処理触媒は、上記のような $NO_x$ 吸蔵剤機能及び $NO_x$ 還元処理触媒機能を有する。この $NO_x$ 吸蔵処理触媒は、 $NO_x$ 吸蔵剤成分及び $NO_x$ 還元処理触媒成分を必須の成分としている。通常はこれらの成分を担体としての粒状体、例えば $Al_2O_3$ 、 $ZrO$ 、 $TiO_2$ に分散担持して、コーゼライトの如き耐火性セラミックハニカム構造体にコーティングした形で実装する。 $NO_x$ 吸蔵剤は、アルカリ金属(Li、Na、K等)、アルカリ土類金属(Ba、Sr、Ca、Mg等)、ランタノイド類(La等)及び希土類(Y等)を単独でまたは組合せて含む。また $NO_x$ 還元処理触媒は、Pt、Rh、Pd、Cu、Co等の金属を単独でまたは組合せて含む。これらの $NO_x$ 吸蔵剤成分と $NO_x$ 還元処理触媒成分は、粒状(または粉状)酸化物担体上に分散担持した状態であるのが $NO_x$ 吸蔵性能及び $NO_x$ 還元処理触媒性能の向上のために好ましい。 $NO_x$ 吸蔵処理触媒を排気管中に実装する場合には、 $NO_x$ 吸蔵剤成分化合物、 $NO_x$ 還元処理触媒金属成分、金属酸化物担体成分及びバインダー(例えばアルミナゾル)を水中でよく混合してスラリーとし、セラミックハニカム(例:コーゼライト)をそのスラリーに浸漬してセラミックハニカムの表面をコーティングし、引き上げ、余分なスラリーを吹き払い、乾燥し、焼成し、還元(触媒活性金属の還元)することにより調製したものを配置する。吸蔵剤成分として特に好ましいものはBaであり、還元処理成分として特に好ましいものはPt、Cu、Pdあるいはこれらの組合せである。

#### 【0020】 $NO_x$ 吸蔵処理触媒の調製例

金属として2.5gのRhを含む計算量の塩化ロジウムを水300mlに入れ混合攪拌し、更に150gのアルミナ粉末及び50gの炭酸バリウムを加え、更に、36gのアルミナゾル(バインダー)を加えて攪拌を続け均

質スラリーを得る。このスラリーにコーゼライト製ハニカムを浸漬し、引き上げ、ハニカム孔中に余分に付着しているスラリーを空気ジェットで吹き払い、乾燥し

(100～110℃×2～5時間)その後NO<sub>x</sub>還元処理触媒成分であるロジウム化合物を金属にまで還元して活性化させるために、上記ハニカムを約560～580℃の水素含有窒素ガス(1%H<sub>2</sub>/99%N<sub>2</sub>)流中で3時間熱処理し、実装用NO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒を得る。

【0021】本発明の実施例としてリーン及びリッチ状態での状況を説明する。燃料リーン状態の燃焼結果は空気過剰率λは4.46で、噴射時期は通常のディーゼル燃焼と同様上死点付近で噴射を行なっている。この場合はNO<sub>x</sub>は336ppm排出されており、このNO<sub>x</sub>はNO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒上に吸蔵される。

【0022】一方で燃料リッチ状態の燃焼結果は、この場合には噴射時期を上死点前67°とリーン状態に比べて非常に早い時期まで進角させる。また、同時に排気のパタフライバルブとEGRバルブの作動により58%と大量のEGRが吸気に戻される。この結果、空気過剰率は1.03と極めて燃料リッチの状態を作りつつ、ノッキングを回避して上死点付近にて燃焼が起きている。また、燃料と空気の混合が完全に行われているため煙の排出も無い。この状態では触媒上に吸蔵されたNO<sub>x</sub>がH<sub>2</sub>C、COにより還元されN<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>として排出

される。

【0023】以上のように、EGRバルブ、パタフライバルブ、燃料噴射時期の制御により通常のディーゼル燃焼であるリーン燃焼と、触媒上のNO<sub>x</sub>を還元するためのリッチ燃焼を切り替える事が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明システムの概念図。

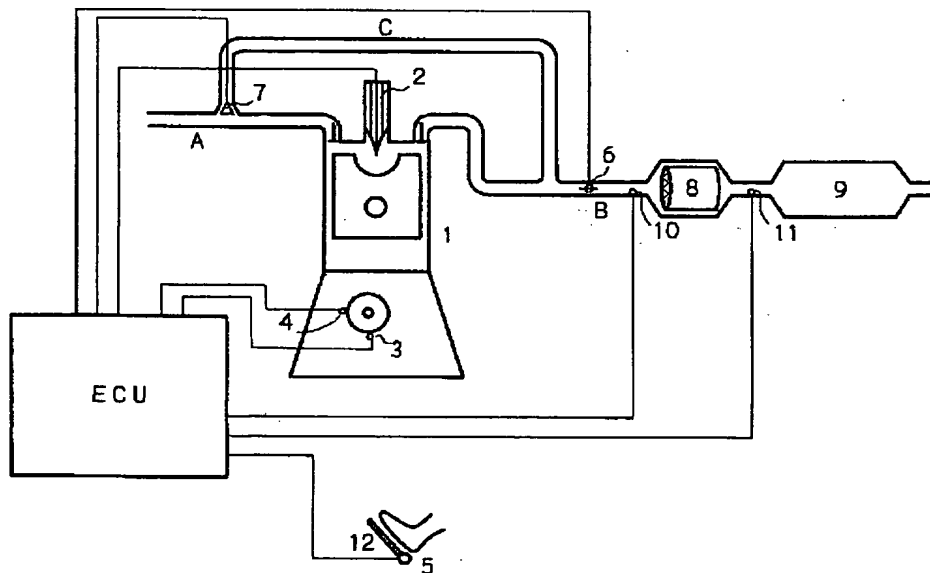
【図2】本発明システムにおける代表的パラメータの線図表。

【図3】本発明システムにおけるNO<sub>x</sub>浄化パターンのグラフ。

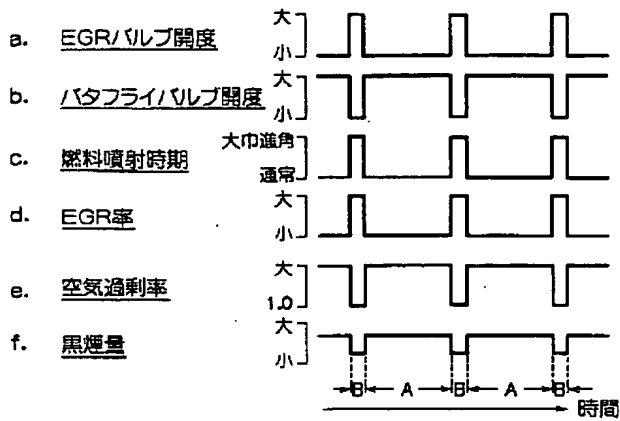
#### 【符号の説明】

- 1 ディーゼルエンジン
- 2 コモンレール式インジェクタ
- 3 クランク角センサ
- 4 回転数センサ
- 5 負荷センサ
- 6 パタフライバルブ
- 7 EGRバルブ
- 8 NO<sub>x</sub>吸蔵処理触媒
- 9 消音マフラ
- 10 温度センサ
- 11 酸素濃度センサまたはNO<sub>x</sub>センサ
- 12 アクセルペダル

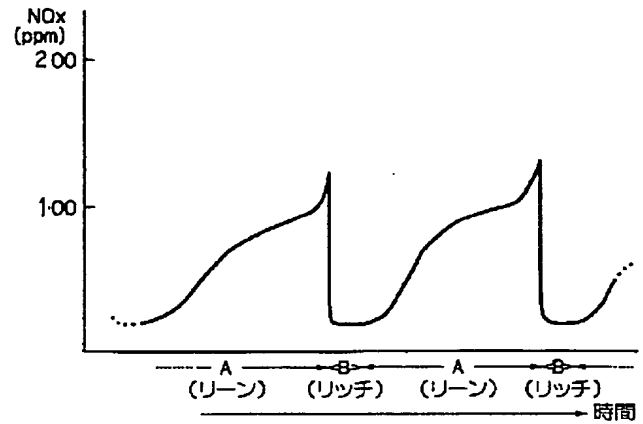
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup>	(参考)
F02D 41/14	310	F02D 41/14	310	C
41/40		41/40		C
F02M 25/07	570	F02M 25/07	570	J

(72) 発明者 細谷 満  
東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野  
自動車工業株式会社日野工場内

(72) 発明者 横田 治之  
東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野  
自動車工業株式会社日野工場内

(72) 発明者 船山 悦弘  
東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野  
自動車工業株式会社日野工場内

Fターム(参考) 3G062 AA01 BA02 BA05 FA08 GA04  
GA06 GA09 GA17 GA21